

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年3 月27 日 (27.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/024723 A1

(51) 国際特許分類: B41M 5/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07520

(22) 国際出願日: 2002 年7 月25 日 (25.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-240509 2001 年8 月8 日 (08.08.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ株式会社 (KONICA CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0512 東京都 新宿区 西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号 Tokyo (JP).

秀信 (OHYA,Hidenobu) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都 日野市 さくら町 1 番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP).
加賀 誠 (KAGA,Makoto) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都 日野市 さくら町 1 番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP).
福田 輝幸 (FUKUDA,Teruyuki) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都 日野市 さくら町 1 番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: コニカ株式会社 知的財産センター (KONICA CORPORATION, INTELLECTUAL PROPERTY & LICENSING DEPARTMENT); 〒191-8511 東京都 日野市 さくら町 1 番地 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木田 修二 (KIDA,Shuji) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都 日野市 さくら町 1 番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 真一 (SUZUKI,Shinichi) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都 日野市 さくら町 1 番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP). 大屋

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR FORMING IMAGE

(54) 発明の名称: 画像形成方法

(57) Abstract: A method for forming an image wherein an ink is ejected onto an ink-jet recording medium containing a thermoplastic resin in an uppermost layer thereof, to record an image, and then a fixing step is carried out in which the thermoplastic resin is molten or is subjected to film formation, characterized in that a colorless or white liquid is supplied to the ink-jet recording medium prior to the fixing step.

(57) 要約:

表層に熱可塑性樹脂を含有するインクジェット記録媒体にインクを吐出して記録後、該熱可塑性樹脂を溶融または皮膜化する定着工程を有する画像形成方法において、定着工程前に該インクジェット記録媒体に無色または白色の液体を供給することを特徴とする画像形成方法。

WO 03/024723 A1

明細書

画像形成方法

5 技術分野

本発明は、インクジェットを用いた画像形成方法に関し、特に画質低下がなく、白地の光沢が向上したインクジェットを用いた画像形成方法に関する。

背景技術

- 10 近年、インクジェット技術の進歩は目覚ましく、プリンター技術、インク技術、専用記録媒体技術があいまって写真画質と呼ばれるようになっている。画質の向上に伴い、インクジェット画像の保存性を従来の銀塩写真と比較するようになり、多くの染料インクにおいてインクジェット画像の耐水性、耐にじみ性の弱さといった色剤の移動を伴う劣化や、耐光性や酸化性ガス耐性の弱さといった色剤特有の化学
- 15 反応を伴う劣化が指摘されている。

- 染料インク画像の保存性を改良するために多くの提案がなされている。記録媒体としては、特公平 2 - 3 1 6 7 3 号のように、記録媒体の最表層に熱可塑性有機高分子粒子からなる層を設け記録後、熱可塑性有機高分子粒子を溶融、皮膜化し、結果として、高分子の保護膜を設け、耐水性、耐候性の改良及び画像の光沢付与を達
- 20 成している。

しかし、その一方で表層に熱可塑性有機高分子粒子からなる層を設けると、主に無機顔料からなる空隙型の記録媒体に比べインク吸収速度が大きく低下する。インク吸収速度が遅いと、カラーブリードやビーディングを発生し画質が低下してしま

う。特に近年の高速プリント需要に対応すべくプリンターの高速化がなされており、画質劣化は大きな問題である。

この方法で作成する画像は比較的高い光沢が得られるが、銀塩写真と比較すると不十分であり、さらに、画像の中で低濃度部や未印字部で、他の画像部に比べ光沢感
5 感が低く、画像の一様性に欠けたり、高濃度部と白地境界で画像部が浮き上がって見える等不自然な場合があり好ましくない。特に、顔料インクを用いたり、高速画像形成を目的に印字後時間を置かずに加熱定着を行うとこの現象が顕著に見られる。これに対して、表層の熱可塑性有機高分子粒子を増量することは有効ではあるが、上記インク吸収速度低下がさらに大きい問題の解決にはならない。

- 10 以上のように、表層に熱可塑性有機高分子粒子からなる層を設けた記録媒体には、印字後の加熱定着で画像保存性の向上や、光沢の付与といった効果があるものの、インク吸収速度低下による画質低下や、画像濃度差による違和感が発生することがあり、早急な改良が要望されているのが現状である。

- 15 本発明の目的は、画質とインク吸収速度の劣化がなく、白地の光沢を向上したインクジェットを用いた画像形成方法を提供することである。

発明の開示

本発明の上記目的は、下記のそれぞれの手段により達成される。

- 20 (1) 表層に熱可塑性樹脂を含有するインクジェット記録媒体にインクを吐出して記録後、該熱可塑性樹脂を溶融または皮膜化する定着工程を有する画像形成方法において、定着工程前に該インクジェット記録媒体に無色または白色の液体を供給することを特徴とする画像形成方法。

- (2) 画像濃度 0.5 以下の部位に無色または白色の液体を供給することを特徴

とする上記（１）に記載の画像形成方法。

（３） 未印字部位のみに、無色または白色の液体を供給することを特徴とする上記（１）に記載の画像形成方法。

（４） 無色または白色の液体が、熱可塑性樹脂を含有することを特徴とする上記

5 （１）に記載の画像形成方法。

（５） 無色または白色の液体が、水溶性有機溶剤を含有することを特徴とする上記（１）に記載の画像形成方法。

（６） インクジェットノズルを用いて無色または白色の液体を供給することを特徴とする上記（１）に記載の画像形成方法。

10 （７） 表層に熱可塑性樹脂及び無機顔料からなるインク吸収層があり、その下層に無機顔料を主体とするインク吸収層を有するインクジェット記録媒体を用いることを特徴とする上記（１）に記載の画像形成方法。

（８） インクが顔料インクであることを特徴とする上記（１）に記載の画像形成方法。

15 （９） 記録インク用ノズルと無色または白色の液体を供給するためのノズルを用意し、記録インクと無色または白色の液体を同時にノズルより吐出することを特徴とする上記（１）に記載の画像形成方法。

（１０） 単位面積当たりに打たれる、記録インクおよび、無色または白色の液体の総量の最大量が 26ml/m^2 未満であることを特徴とする上記（１）に記載の画像

20 形成方法。

（１１） 単位面積当たりに打たれる、記録インクおよび、無色または白色の液体の総量の最少量が 2ml/m^2 未満であることを特徴とする上記（１）に記載の画像形成方法。

(1 2) 無色または白色の液体を供給後、5分以内に定着工程に搬送されることを特徴とする上記(1)に記載の画像形成方法。

(1 3) 記録インクと無色または白色の液体を混合したとき、直後の吸光度に対して、吸光度変化が5%未満であることを特徴とする上記(1)に記載の画像形成方法。

(1 4) インクジェットノズルを用いて無色または白色の液体を供給する場合、無色または白色の液体のインク滴の体積が記録インクのインク滴の体積より大きいことを特徴とする上記(1)に記載の画像形成方法。

10 発明を実施するための最良の形態

以下本発明を詳細に説明する。

本発明者は鋭意研究の結果、上記(1)に記載するように、表層に熱可塑性樹脂を含むインクジェット記録媒体にインクを吐出して記録後、該熱可塑性樹脂を溶融または皮膜化する定着工程を有する画像形成方法において、定着工程前にインクジェット記録媒体に無色または白色の液体(以下、単に液体ともいう)を供給することにより、画質とインク吸収速度の劣化がなく、白地の光沢が向上したインクジェットを用いた画像形成方法を得ることを見出した。

また、本発明の効果をより発現するためには、上記(2)―(1 4)に記載するように、液体を供給するインクジェット記録媒体の部位、液体の組成、液体の供給方法、インクジェット記録媒体の層構成、インクの種類を特定することが好ましいことを見出した。

[インクジェット記録媒体]

次に本発明に用いられるインクジェット記録媒体について説明する。

記録媒体は表層に熱可塑性樹脂を含有することが必要である。その他の点については、インクを受容し、画像形成することができれば特に制約はないが、強度の観点から支持体を用いてその上にインク吸収層を有するものが好ましい。

(支持体)

- 5 支持体としては、従来からインクジェット記録媒体に用いられている支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート紙及びキャストコート紙等の紙支持体、プラスチック支持体、両面をポリオレフィンで被覆した紙支持体、これらを張り合わせた複合支持体を用いることができる。

- 10 支持体とインク吸収層の接着強度を大きくする等の目的で、インク吸収層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、記録媒体は必ずしも無色である必要はなく、着色されていてもよい。また、原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像が得られるために特に好ましい。

そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について以下に説明する。

- 15 紙支持体に用いられる原紙は木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレン等の合成パルプあるいはナイロンやポリエステル等の合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしては、例えば、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。ただし、LBSPまたはLDPの比率は10～70
- 20 質量%が好ましい。

上記パルプには、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、また、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用で

ある。

原紙中には、例えば、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等の白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、四級アンモニウム等の柔軟化剤等を適宜添加することができる。

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

原紙の坪量は、30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250μmが好ましい。

原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m²(JIS-P-8118)が一般的である。更に、原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては前記原紙中に添加できる高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤を使用できる。

原紙のpHは、JIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

原紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)及び／または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

特に、インク吸収層側のポリエチレン層は写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリエチレンに対して通常3～20質量%、好ましくは4～13質量%である。

- 5 ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際にいわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成した物も本発明で使用できる。

- 10 原紙の表裏のポリエチレンの使用量は、空隙層やバック層を設けた後、低温及び高湿下でのカールを最適化するように選択されるが、通常、空隙層側のポリエチレン層が20～40 μm 、バック層側が10～30 μm の範囲である。

更に上記ポリエチレンで被覆紙支持体は以下の特性を有していることが好ましい。

- 15 1. 引っ張り強さ：JIS-P-8113で規定される強度で縦方向が2～30 kg、横方向が1～20 kg、
2. 引き裂き強度：JIS-P-8116で規定される強度で縦方向が10～200 g、横方向が20～200 g、
3. 圧縮弾性率 $\geq 98.1 \text{ MPa}$ 、
- 20 4. 表面ベック平滑度：JIS-P-8119に規定される条件で、20秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であってもよい、
5. 表面粗さ：JIS-B-0601に規定された表面平均粗さが、基準長さ2.5 mm当たり最大高さが10 μm 以下、
6. 不透明度：JIS-P-8138に規定された方法で測定したとき、80%

以上、特に85～98%、

7. 白さ: J I S - Z - 8 7 2 9で規定される L^* 、 a^* 、 b^* が $L^*=80\sim95$ 、 $a^*=-3\sim+5$ 、 $b^*=-6\sim+2$ 、

8. 表面光沢度: J I S - Z - 8 7 4 1に規定される60度鏡面光沢度が、105～95%、

9. クラーク剛直度: 記録用紙の搬送方向のクラーク剛直度が、50～300 cm^2/m^2 、

10. 中紙の含水率: 中紙に対して、通常、2～100質量%、好ましくは2～6質量%。

10 (インク吸収層)

記録媒体のインク吸収層としては、1層または2層以上の構成でもよい。特に支持体上に後述の無機顔料を含有する第1のインク吸収層があり、その上層に後述の熱可塑性樹脂及び無機顔料を含有する第2のインク吸収層を有する2層構成のインク吸収層を持つインクジェット記録媒体を用いることが好ましい。

15 記録媒体のインク吸収層としては、大きく別けて、膨潤型と空隙型とがある。

膨潤型としては、親水性バインダーとして、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を単独もしくは併用して塗布しこれをインク吸収層としたものを用いることができる。

20 空隙型としては、微粒子及び親水性バインダーを混合して塗布したもので、特に光沢性のあるものが好ましい。微粒子としては、アルミナもしくはシリカが好ましく、特に、粒径0.1 μm 以下のシリカを用いたものが好ましい。親水性バインダーとしては、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を単独もしくは併用したものが好ましい。

連続、あるいは高速プリントに適性を持たせるには、記録媒体のインク吸収速度が速い方が適しており、この点から、空隙型を特に好ましく用いることができる。

以下、空隙型インク吸収層について更に詳細に説明する。

空隙層は、主に親水性バインダーと無機顔料の軟凝集により形成されるものである。従来より、皮膜中に空隙を形成する方法は種々知られており、例えば、2種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれらのポリマーを互いに相分離させて空隙を形成する方法、固体微粒子及び親水性または疎水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後に、インクジェット記録媒体を水あるいは適当な有機溶媒を含有する液に浸漬して固体微粒子を溶解させて空隙を作製する方法、皮膜形成時に発泡する性質を有する化合物を含有する塗布液を塗布後、乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空隙を形成する方法、多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、親水性バインダーに対して概ね等量以上の容積を有する固体微粒子及び／または微粒子油滴と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、固体微粒子の間に空隙を作製する方法等が知られている。本発明においては、空隙層に、平均粒径が100nm以下の各種無機の固体微粒子を含有させることによって形成されることが特に好ましい。

上記の目的で使用される無機顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等

の白色無機顔料等を挙げることができる。

無機顔料の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1,000個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等し

5 い円を仮定したときの直径で表したものである。

固体微粒子としては、シリカ及びアルミナまたはアルミナ水和物から選ばれた固体微粒子を用いることが好ましく、シリカがより好ましい。

シリカとしては、通常の湿式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカあるいは気相法で合成されたシリカ等が好ましく用いられ、本発明において特に好ましく用
10 いられる微粒子シリカとしては、コロイダルシリカまたは気相法で合成された微粒子シリカであり、中でも気相法により合成された微粒子シリカは高い空隙率が得られるだけでなく、染料を固定化する目的で用いられるカチオン性ポリマーに添加したときに粗大凝集体が形成されにくいので好ましい。また、アルミナまたはアルミ
15 針状粒子等任意の形状のものを使用することができる。

微粒子は、カチオン性ポリマーと混合する前の微粒子分散液が一次粒子まで分散された状態であるのが好ましい。

無機顔料は、その粒径が100nm以下であることが好ましい。例えば、上記気相法微粒子シリカの場合、一次粒子の状態で分散された無機顔料の一次粒子の平均
20 粒径（塗設前の分散液状態での粒径）は、100nm以下のものが好ましく、より好ましくは4～50nm、最も好ましくは4～20nmである。

最も好ましく用いられる、一次粒子の平均粒径が4～20nmである気相法により合成されたシリカとしては、例えば、日本アエロジル社のアエロジルが市販され

ている。この気相法微粒子シリカは、水中に、例えば、三田村理研工業株式会社製のジェットストリームインダクターミキサー等により吸引分散することで、比較的容易に一次粒子にまで分散することができる。

親水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、デキストラン、デキストリン、カラーギーナン（ κ 、 ι 、 λ 等）、寒天、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらの水溶性樹脂は2種以上併用することも可能である。

10 本発明で好ましく用いられる水溶性樹脂は、ポリビニルアルコールである。本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

15 酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは、平均重合度が1,000以上のものが好ましく用いられ、特に、平均重合度が1,500～5,000のものが好ましく用いられる。ケン化度は70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

20 カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号公報に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー（２－アクリルアミド－２，２－ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（３－アクリルアミド－３，３－ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、Ｎ－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニルー２－メチルイミダゾール、Ｎ－（３－ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（２－メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、Ｎ－（１，１－ジメチルー３－ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸
10 ビニルに対して０．１～１０モル％、好ましくは０．２～５モル％である。

アニオン変性ポリビニルアルコールは、例えば、特開平１－２０６０８８号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭６１－２３７６８１号公報、同６３－３０７９７９号公報に記載されているようなビ
15 ニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体及び特開平７－２
８５２６５号公報に記載されているような水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平７－９７５
８号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平８－２５７９５号公報に
20 記載された疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

ポリビニルアルコールは、重合度や変性の種類違い等２種類以上を併用することもできる。

インク吸収層に用いられる無機顔料の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機顔料の種類、水溶性樹脂の種類に大きく依存するが、一般には記録用紙 1 m^2 当たり、通常、 $5\sim 30\text{ g}$ 、好ましくは $10\sim 25\text{ g}$ である。

また、インク吸収層に用いられる無機顔料と水溶性樹脂の比率は、質量比で通常
5 $2:1\sim 20:1$ であり、特に $3:1\sim 10:1$ であることが好ましい。

インク吸収層は、分子内に第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性の水溶性ポリマーを含有してもよく、インクジェット記録媒体 1 m^2 当たり通常 $0.1\sim 10\text{ g}$ 、好ましくは $0.2\sim 5\text{ g}$ の範囲で用いられる。

空隙層において、空隙の総量（空隙容量）は記録用紙 1 m^2 当り 20 ml 以上で
10 あることが好ましい。空隙容量が $20\text{ ml}/\text{m}^2$ 未満の場合、印字時のインク量が少ない場合には、インク吸収性は良好であるものの、インク量が多くなるとインクが完全に吸収されず、画質を低下させたり、乾燥性の遅れを生じる等の問題が生じやすい。

インク保持能を有する空隙層において、固形分容量に対する空隙容量を空隙率と
15 いう。本発明において、空隙率を 50% 以上にすることが、不必要に膜厚を厚くさせないで空隙を効率的に形成できるので好ましい。

空隙型の他のタイプとして、無機顔料を用いてインク溶媒吸収層を形成させる以外に、ポリウレタン樹脂エマルジョンと水溶性エポキシ化合物及び／またはアセトアセチル化ポリビニルアルコールとを併用し、更にエピクロルヒドリンポリアミド
20 樹脂を併用させた塗工液を用いてインク溶媒吸収層を形成させてもよい。この場合のポリウレタン樹脂エマルジョンは、ポリカーボネート鎖、ポリカーボネート鎖及びポリエステル鎖を有する粒子径が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ であるポリウレタン樹脂エマルジョンが好ましく、ポリウレタン樹脂エマルジョンのポリウレタン樹脂がポリカーボネ

ートポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリエステルポリオール有するポリオールと脂肪族系イソシアネート化合物とを反応させて得られたポリウレタン樹脂が、分子内にスルホン酸基を有し、さらにエピクロルヒドリンポリアミド樹脂及び水溶性エポキシ化合物及び／またはアセトアセチル化ビニルアルコールを

5 有することが更に好ましい。

上記ポリウレタン樹脂を用いたインク溶媒吸収層は、カチオンとアニオンの弱い凝集が形成され、これに伴い、インク溶媒吸収能を有する空隙が形成されて、画像形成できると推定される。

(熱可塑性樹脂)

10 本発明においては、インク吸収層の表層に熱可塑性樹脂を含む層を設ける。

熱可塑性樹脂を含む層は、熱可塑性樹脂のみからなる層であっても、必要に応じて水溶性バインダー等を添加したものであってもよいが、水溶性バインダーと無機顔料を両方添加したものが好ましい。熱可塑性樹脂に添加しうる無機顔料としては先にインク吸収層の説明で記載した物を 用いることができる。

15 熱可塑性樹脂は、インク透過性の観点から微粒子状が好ましい。

熱可塑性樹脂あるいはその微粒子としては、例えば、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリルエステル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、これらの共重合体及びこれらの塩が挙げられ、

20 中でもスチレンーアクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステルーアクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、アクリルエステル共重合体、塩化ビニルーアクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、SBRラテックスが好ましい。さらに好

ましい熱可塑性樹脂はアクリルエステル共重合体である。

熱可塑性樹脂あるいはその微粒子は、モノマー組成及び、粒径、重合度が違う複数の重合体を混合して用いてもよい。

- 熱可塑性樹脂あるいはその微粒子を選択するに際し、インク受容性、加熱及び加
- 5 圧による定着後の画像の光沢性、画像堅牢性及び離型性を考慮すべきである。

- インク受容性については、熱可塑性微粒子の粒径が $0.05\mu\text{m}$ 未満の場合は、顔料インク中の顔料粒子とインク溶媒の分離が遅くなり、インク吸収速度の低下を招くことになる。また $10\mu\text{m}$ を越えると、支持体上に塗設する際にインク吸収層に隣接する溶媒吸収層との接着性や、塗設乾燥後のインクジェット記録媒体の被膜
- 10 強度、光沢発現などの観点からも好ましくない。このために好ましい熱可塑性樹脂の微粒子径としては $0.05\sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ である。

- また、熱可塑性樹脂あるいはその微粒子の選択の基準としてはガラス転移点(T_g)が挙げられる。 T_g が塗布乾燥温度より低い場合は、例えば、記録媒体製造時の塗布乾燥温度が既に T_g より高く、インク溶媒が透過するための熱可塑性微粒子による空隙が消失してしまう。
- 15

- また、 T_g が、支持体の熱による変性を起こす温度以上の場合は、顔料インクによるインクジェット記録後溶融成膜するために高温での定着操作が必要となり、装置上の負荷及び支持体の熱安定性等が問題となる。熱可塑性微粒子の好ましい T_g
- 20 は $50\sim 150^\circ\text{C}$ である。また、最低造膜温度(MFT)としては、 $50\sim 150^\circ\text{C}$ のものが好ましい。

熱可塑性樹脂の微粒子は、環境適性の観点から、水系に分散されたものが好ましく、特に、乳化重合により得られた水系ラテックスが好ましい。この際、ノニオン

系分散剤を乳化剤として用いて乳化重合したタイプは好ましく用いることができる。

- また、用いる熱可塑性樹脂の微粒子は臭気及び安全性の観点から残存するモノマー成分が少ない方が好ましく、重合体の固形分質量に対して3%以下が好ましく、
5 更に1%以下が好ましく、特に0.1%以下が好ましい。また、残存する重合開始剤は少ないことが好ましく、重合体の固形分質量に対して0.5%以下が好ましいが、残存しないのが最も好ましい。

水溶性バインダーとしては、熱可塑性樹脂の微粒子の1～10%の範囲でポリビニルアルコールや、ポリビニルピロリドンを用いることができる。

- 10 記録媒体が、支持体上にインク吸収層を有し、表層が少なくとも無機顔料と熱可塑性樹脂の微粒子とを含むことが好ましい。特に、好ましい理由として以下の点をあげることができる。

1) インク吸収速度が大きく、ビーディング、カラーブリード等の画質劣化が起こりにくく、高速印字適性を有している、

- 15 2) 画像表面強度が強い、
3) 画像保存時の重ねでの融着が起こりにくい、
4) インク吸収層の塗布生産性に優れている、
5) 筆記性を有している。

- この場合、表層の熱可塑性樹脂の微粒子と無機顔料の固形分質量比としては、熱
20 可塑性樹脂の微粒子、無機顔料及び他の添加剤等により個々に決めるのが好ましく、特に制約はないが、熱可塑性樹脂の微粒子／無機顔料が2／8～8／2が好ましく、より好ましくは3／7～7／3であり、4／6～6／4が更に好ましい。

[インク]

本発明に用いられるインクは、一般にインクジェット記録に適性を有するものであれば、その色材は染料あるいは顔料の何れでもよい。画像保存性、画質の観点から顔料インクが好ましい。

(染料)

- 5 染料としては水溶性直接染料、酸性染料、反応性染料、塩基性染料等が挙げられ、これらを単独あるいは複数種類を併用してもよい。これらの染料は、所望に応じて適宜選択して使用される溶媒中に溶解して使用する。以下に代表的染料を挙げる。

〈直接染料〉

C. I. ダイレクトイエロー：1、4、8、11、12、24、26、27、2
10 8、33、39、44、50、58、85、86、100、110、120、13
2、142、144

C. I. ダイレクトレッド：1、2、4、9、11、13、17、20、23、
24、28、31、33、37、39、44、47、48、51、62、63、7
5、79、80、81、83、89、90、94、95、99、220、224、
15 227、243

C. I. ダイレクトブルー：1、2、6、8、15、22、25、71、76、
78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、163、
165、192、193、194、195、196、199、200、201、2
02、203、207、236、237

20 C. I. ダイレクトブラック：2、3、7、17、19、22、32、38、5
1、56、62、71、74、75、77、105、108、112、117、1
54

〈酸性染料〉

C. I. アシッドイエロー：2、3、7、17、19、23、25、29、38、
42、49、59、61、72、99

C. I. アシッドオレンジ：56、64

5 C. I. アシッドレッド：1、8、14、18、26、32、37、42、52、
57、72、74、80、87、115、119、131、133、134、143、
154、186、249、254、256

C. I. アシッドバイオレット：11、34、75

C. I. アシッドブルー：1、7、9、29、87、126、138、171、
175、183、234、236、249

10 C. I. アシッドグリーン：9、12、19、27、41

C. I. アシッドブラック：1、2、7、24、26、48、52、58、60、
94、107、109、110、119、131、155

〈反応性染料〉

15 C. I. リアクティブイエロー：1、2、3、13、14、15、17、37、
42、76、95、168、175

C. I. リアクティブレッド：2、6、11、21、22、23、24、33、
45、111、112、114、180、218、226、228、235

C. I. リアクティブブルー：7、14、15、18、19、21、25、38、
49、72、77、176、203、220、230、235

20 C. I. リアクティブオレンジ：5、12、13、35、95

C. I. リアクティブブラウン：7、11、33、37、46

C. I. リアクティブグリーン：8、19

C. I. リアクティブバイオレット：2、4、6、8、21、22、25

C. I. リアクティブブラック：5、8、31、39

〈塩基性染料〉

C. I. ベーシックイエロー：11、14、21、32

C. I. ベーシックレッド：1、2、9、12、13

5 C. I. ベーシックバイオレット：3、7、14

C. I. ベーシックブルー：3、9、24、25

染料としては、この他にキレート染料及びいわゆる銀色素漂白法感光材料（例えばチバガイギー製チバクローム）に用いられるアゾ染料を挙げることができる。キレート染料に関しては、例えば英国特許第1,077,484号の記載を参考にする
10 ことができる。銀色素漂白法感光材料アゾ染料に関しては、例えば英国特許第1,039,458号、同第1,004,957号、同第1,077,628号、米国特許第2,612,448号の記載を参考にすることができる。水溶性染料の含有量は、インク全質量に対して1～10質量％であるのが好ましい。

（顔料）

15 本発明においては、もう一つの色材として画像保存性の観点から顔料を用いることが好ましい。顔料としては、不溶性顔料、レーキ顔料等の有機顔料及びカーボンブラックを好ましく用いることができる。

不溶性顔料としては、特に限定するものではないが、例えば、アゾ、アゾメチン、メチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キナクリドン、アントラキノン、
20 ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、アジン、オキサジン、チアジン、ジオキサジン、チアゾール、フタロシアニン、ジケトピロロピロール等が好ましい。

好ましく用いることのできる具体的顔料としては、以下の顔料が挙げられる。

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド 2、C. I. ピグメントレッド 3、C. I. ピグメントレッド 5、C. I. ピグメントレッド 6、C. I. ピグメントレッド 7、C. I. ピグメントレッド 15、C. I. ピグメントレッド 16、C. I. ピグメントレッド 48 : 1、C. I. ピグメントレッド 53 : 1、C. I. ピグメントレッド 57 : 1、C. I. ピグメントレッド 122、C. I. ピグメントレッド 123、C. I. ピグメントレッド 139、C. I. ピグメントレッド 144、C. I. ピグメントレッド 149、C. I. ピグメントレッド 166、C. I. ピグメントレッド 177、C. I. ピグメントレッド 178、C. I. ピグメントレッド 222 等が挙げられる。

10 オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ 31、C. I. ピグメントオレンジ 43、C. I. ピグメントイエロー 12、C. I. ピグメントイエロー 13、C. I. ピグメントイエロー 14、C. I. ピグメントイエロー 15、C. I. ピグメントイエロー 17、C. I. ピグメントイエロー 93、C. I. ピグメントイエロー 94、C. I. ピグメントイエロー 138 等
15 が挙げられる。

グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー 15、C. I. ピグメントブルー 15 : 2、C. I. ピグメントブルー 15 : 3、C. I. ピグメントブルー 16、C. I. ピグメントブルー 60、C. I. ピグメントグリーン 7 等が挙げられる。

20 これらの顔料は、必要に応じて顔料分散剤を使用してもよく、使用できる顔料分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレン

アルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体及びこれらの塩をあげることができる。

顔料の分散方法としては、その方法に特に制限はないが、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。

本発明に係る顔料分散体の粗粒分を除去する目的で、遠心分離装置を使用すること、フィルターを使用することも好ましい方法である。

顔料インク中の顔料の平均粒径は、インク中での安定性、画像濃度、光沢感、耐光性等を考慮して選択するが、加えて本発明のインクジェットの画像形成方法では、光沢向上、質感向上の観点からも粒径を選択するのが好ましい。本発明において、粒径の選択が光沢向上、質感向上する理由は定かではないが、画像において顔料は熱可塑性樹脂の微粒子が溶融した皮膜中に分散された状態にあることと関連していると推測している。高速処理を目的とすると、短時間で熱可塑性樹脂の微粒子を溶融皮膜化し、更に顔料を十分に皮膜中に分散しなければならない。このとき顔料の表面積は大きく影響し、それゆえ平均粒径に最適領域が存在すると推測している。

(水溶性有機溶媒)

顔料インクとして好ましい形態である水系インク組成物は、水溶性有機溶媒を併

用することが好ましい。

- 水溶性有機溶媒としては、例えば、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等）、アミン類（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等）、アミド類（例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等）、複素環類（例えば、

- 2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。好ましい水溶性有機溶媒としては、
- 5 多価アルコール類が挙げられる。さらに、多価アルコールと多価アルコールエーテルを併用することが特に好ましい。

水溶性有機溶媒は、単独もしくは複数を併用してもよい。水溶性有機溶媒のインク中の添加量としては、総量で5~60質量%であり、好ましくは10~35質量%である。

- 10 インク組成物は、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、熱可塑性樹脂の微粒子、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜添加することもできる。

- 15 特に、熱可塑性樹脂の微粒子を添加することは、本発明の効果をj得る上で好ましい。熱可塑性樹脂の微粒子については、上記の記録媒体表層に添加することのできる熱可塑性樹脂あるいはその微粒子の説明で記載した種類を利用できる。特に、インクに添加しても増粘、沈澱等の起こらないものを適用するのが好ましい。熱可塑性樹脂の微粒子の平均粒径としては、0.5 μm 以下が好ましく、より好ましくは、
- 20 インク中の顔料の平均粒径の0.2~2倍の範囲で選択すると安定性の観点で好ましい。添加する熱可塑性樹脂の微粒子は、50~200℃の範囲で熔融、軟化するものが好ましい。

インク組成物は、その飛翔時の粘度として40 mPa・s以下が好ましく、30

mPa・s 以下であることがより好ましい。

インク組成物は、その飛翔時の表面張力として 20 mN/m 以上が好ましく、30 ~ 45 mN/m であることがより好ましい。

インク中の顔料固形分濃度は、0.1 ~ 10 質量% の範囲で選択でき、写真画像
5 を得るには、顔料固形分濃度を各々変化した、いわゆる濃淡インクを用いることが好ましく、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの濃淡インクを各々用いることは特に好ましい。また、必要に応じて、赤、緑、青等の特色インクを用いることも、色再現性上好ましい。

[画像形成]

10 本発明の画像形成方法では、市販されているインクジェットプリンターのように記録媒体収納部、搬送部、インクカートリッジ、インクジェットプリントヘッドを有するものであれば特に制約はなく使用できるが、少なくともロール状の記録媒体収納部、搬送部、インクジェットプリントヘッド、切断部、及び、必要に応じて加熱部、加圧部、記録プリント収納部から構成される一連のプリンターセットである
15 と、インクジェット写真を商用利用する場合に有用である。

記録ヘッドは、ピエゾ方式、サーマル方式、コンティニュアス方式のいずれでもよいが、顔料インクでの安定性の観点からピエゾ方式が好ましい。

(無色または白色の液体の供給)

本発明の画像形成方法の特徴は、後述の定着工程前に記録媒体に無色または白色
20 の液体を供給し、その後、熱可塑性樹脂を溶融または皮膜化し定着することである。この工程を追加することにより、画質の劣化がなく、白地の光沢を向上した画像が形成される。

本発明で無色または白色の液体とは、着色物を含まない無色透明または無彩色の

白濁した液体をいう。具体的には、水、前述の水系インクに用いられる水溶性有機溶剤、前述の熱可塑性樹脂の水系ラテックス、油性インクに用いられる有機溶剤、色材を除いた水系または油性インク等が挙げられる。これらの中で、水系インクに用いられる水溶性有機溶剤、熱可塑性樹脂の水系ラテックス、色材を除いた水系インクが好ましく、熱可塑性樹脂と水溶性有機溶剤の両方を含むものも好ましい。特に色材を除いた水系インクが好ましい。油性インクに用いられる有機溶剤は環境面から用途に制限がある。

熱可塑性としては上記の記録媒体表層に添加することのできる熱可塑性樹脂あるいはその微粒子の説明で記載した種類を利用できる。

- 10 また、熱可塑性樹脂の電荷としては、画質、光沢発現の両方の観点からノニオン性 もしくはアニオン性が好ましく、より好ましくはノニオン性である。

供給量：無色または白色の液体の供給量は、記録媒体の吸収容量以下であれば特に制 約は無いが、 $1\text{ml}/\text{m}^2 \sim 30\text{ml}/\text{m}^2$ の範囲が好ましく、より好ましくは $2\text{ml}/\text{m}^2 \sim 26\text{ml}/\text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $2\text{ml}/\text{m}^2 \sim 12\text{ml}/\text{m}^2$ である。

- 15 また、記録インクと無色または白色の液体の総量の最大量は $30\text{ml}/\text{m}^2$ 未満が好ましく、より好ましくは $26\text{ml}/\text{m}^2$ 未満である。また、記録インクと無色または白色の液体の総量の最少量は $2\text{ml}/\text{m}^2$ 以上が好ましい。

本発明において無色または白色の液体と記録インクが混合する場合が想定される。一つは記録媒体上で混合する場合がある。また、無色または白色の液体と記録インクをインクジェットノズルから供給する場合、好ましくは無いが双方のインクにより汚染される場合がある、さらに、同一のヘッドを印字モードごとに記録インク に利用したり、無色または白色の液体に利用する場合である。このようなケースにおいても、画質低下や、光沢低下があってはならず、この点について検討した

ところ、記録インクと無色または白色の液体を混合したとき、直後の吸光度に対して、吸光度変化が5%未満である場合は、画質低下や光沢低下が起こらないことを見い出した。より具体的には、記録インク 40ml に無色または白色の液体を 10ml 加え、混合し直後の上澄み部の吸光度を測定した。次に前記混合液を密封し、25℃

5 の環境で3日間保存し、同様に上澄み部の吸光度を測定し、比較した。

無色または白色の液体を供給する記録媒体の部位は、本発明の目的の一つが白地光沢の向上であることから、白地即ち、印字されない部位または印字されても画像濃度0.5以下の部位が好ましい。ここで画像濃度0.5以下とは、B、G、R、ビジュアル濃度のいずれもが0.5以下をいう。

10 無色または白色の液体を記録媒体に供給するには、バー塗布、スプレー、インクジェットプリンターに使われるインクジェットノズルを用いる方法があるが、インクジェットノズルを用いることが制御性、コスト等から好ましい。インクジェットプリンターを用いた画像形成方法では、インク吐出前にインク吐出後の画像濃度を
15 知ることができるため、インク吐出前に無色または白色の液体を記録媒体の白地に供給することが可能である。またインク吐出後に、無色または白色の液体を記録媒体の白地に供給することも可能である。

インクジェットノズルを用いて無色または白色の液体を供給する上で好ましい形態として、記録インクと同時に行うことが挙げられる。例えば、5色用のヘッドを用意し、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック及び、無色または白色の液体用と使い分けたり、8色用のヘッドを用意しイエロー、マゼンタ濃インク、マゼンタ淡インク、シアン濃インク、シアン淡インク、ブラック濃インク、ブラック淡インク、無色または白色の液体用と使い分けたりすることができる。さらに、9色用のヘッドを用意し、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各濃インク、
20

淡インクと 無色または白色の液体用と使い分けたりすることができる。

また、8色インク用ヘッド（イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各濃インク、淡インク）のうち一つの淡インクを用途により無色または白色の液体用に使いまわすことも可能である。

- 5 インクジェットノズルを用いて無色または白色の液体を供給する場合、そのインク滴の体積は記録インクのインク滴の体積と同じであっても良いし、独自の体積に設定しても良い。具体例としては2plから100plの範囲から選択することができる。特に白地に無色または白色の液体を供給する場合は印字時間を短縮する観点から記録インクのインク滴の体積より大きいことが好ましい。

10

（定着工程）

本発明では印字後に記録材料の熱可塑性樹脂を加熱、加圧し、溶融または皮膜化する定着を行う。この処理は、複数回行ってもよい。

- 15 定着工程は、印字後連続的に行っても良いし、一定量印字してからまとめて定着しても良い。本発明において印字及び、もしくは無色または白色の液体の供給後、一定時間の範囲で定着工程することが光沢発現の観点で好ましい。印字及び、もしくは無色または白色の液体の供給後、5秒以上10分以内に定着工程で定着するのが好ましく、より好ましくは、10秒以上5分以内に定着工程で定着するのが好ましい。また、白地もしくは低濃度部での光沢向上の観点から無色または白色の液体の供給後、5秒以上10分以内に定着工程で定着するのが好ましくより好ましくは、10秒以上5分以内に定着工程で定着するのが好ましい。
- 20

上記方法において、特に、無機顔料と熱可塑性樹脂とが混在、もしくは近傍に存在する画像を加熱定着処理することが特に好ましく、この場合、熱可塑性樹脂を

部分的、もしくは完全に熔融し、さらに皮膜化することが特に好ましい。

加熱定着処理には、本発明の効果が十分発揮されるだけのエネルギーを与えればよいが、必要以上に高いエネルギーを与えると支持体の変型等が発生し、むしろ光沢感が悪化するため好ましくない。加熱する温度は、画像を平滑化しうる温度であればよく、60～200℃の範囲が好ましく、より好ましくは80～160℃の範囲である。

加熱は、プリンター内蔵の加熱機で行っても、別に設けた加熱機で行ってもよい。加熱手段としては、加熱ローラーを用いることが、ムラの発生をなくし、小スペースで、連続処理をするのに適しているため好ましい。また、これらの装置は、電子写真の加熱定着機を転用することができ、コスト的にも有利である。

例えば、発熱体を内蔵した加熱ローラーと圧着ローラーとの間に記録媒体を通すことによって、加熱、加圧処理を施したり、2つの加熱ローラーで記録媒体を挟んで加熱してもよい。加熱ローラーは、中空状のローラーからなり、駆動手段により回転する。ローラー内には熱源として、例えば、ハロゲンランプヒーター、セラミックヒーター、ニクロム線等からなる発熱体が内蔵されている。ローラーは、熱伝導性の高い材料が好ましく、特には金属ローラーが好ましい。ローラー表面は、汚染を防ぐためにフッ素樹脂コートされていることが好ましい。その他、耐熱シリコンを被覆したシリコンゴムローラーを用いることができる。

加熱ローラーを用いる場合の記録媒体の搬送速度は、1～15mm/秒の範囲が好ましい。これは、高速処理性の観点以外に、画質の観点からも好ましい。

より高い質感、光沢を得るために、加熱と同時、あるいはその直後に加圧することが好ましい。加圧する圧力としては、 $9.8 \times 10^4 \sim 4.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ の範囲が好ましい。これは加圧により皮膜化が促進されるためである。

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

5 《インクの作製》

下記の方法に従って顔料インク 1 及び染料インク 1 を作製した。

〔顔料分散液の作製〕

(イエロー顔料分散体 1 の作製)

C. I. ピグメントイエロー 7 4 2 0 質量%

10 スチレン-アクリル酸共重合体 (分子量 1 0, 0 0 0、酸価 1 2 0)

1 2 質量%

ジエチレングリコール

1 5 質量%

イオン交換水

5 3 質量%

上記各添加剤を混合し、0. 3 mm のジルコニアビーズを体積率で 6 0 % 充填し
15 た横型ビーズミル (アシザワ社製 システムゼータミニ) を用いて分散し、イエロー顔料分散体 1 を得た。得られたイエロー顔料の平均粒径は 1 1 2 nm であった。

(マゼンタ顔料分散体 1 の作製)

C. I. ピグメントレッド 1 2 2 2 5 質量%

ジョンクリル 6 1 (アクリル-スチレン系樹脂、ジョンソン社製)

20 固形分で 1 8 質量%

ジエチレングリコール

1 5 質量%

イオン交換水

4 2 質量%

上記各添加剤を混合し、0. 3 mm のジルコニアビーズを体積率で 6 0 % 充填し

た横型ビーズミル（アシザワ社製 システムゼータミニ）を用いて分散し、マゼンタ顔料分散体 1 を得た。得られたマゼンタ顔料の平均粒径は 1 0 5 n m であった。

（シアン顔料分散体 1 の作製）

C. I. ピグメントブルー 1 5 : 3 2 5 質量%

5 ジョンクリル 6 1 （アクリルースチレン系樹脂、ジョンソン社製）

固形分として 1 5 質量%

グリセリン 1 0 質量%

イオン交換水 5 0 質量%

上記各添加剤を混合し、0. 3 mm のジルコニアビーズを体積率で 6 0 % 充填し

10 た横型ビーズミル（アシザワ社製 システムゼータミニ）を用いて分散し、シアン顔料分散体 1 を得た。得られたシアン顔料の平均粒径は 8 7 n m であった。

（ブラック顔料分散体 1 の作製）

カーボンブラック 2 0 質量%

スチレン-アクリル酸共重合体（分子量 7, 0 0 0、酸価 1 5 0）

15 1 0 質量%

グリセリン 1 0 質量%

イオン交換水 6 0 質量%

上記各添加剤を混合し、0. 3 mm のジルコニアビーズを体積率で 6 0 % 充填し

た横型ビーズミル（アシザワ社製 システムゼータミニ）を用いて分散し、ブラッ

20 ク顔料分散体 1 を得た。得られたブラック顔料の平均粒径は 7 5 n m であった。

〈イエロー濃インク 1 の作製〉

イエロー顔料分散体 1 1 5 質量%

エチレングリコール 2 0 質量%

ジエチレングリコール 1 0 質量%

界面活性剤（サーフィノール 4 6 5 日信化学工業社） 0. 1 質量%

イオン交換水 5 4. 9 質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、イエロー濃インク

- 5 1 を作製した。インク中の顔料の平均粒径は1 2 0 nmであり、表面張力 γ は3 6 mN/mであった。

〈イエロー淡インク 1 の作製〉

イエロー顔料分散体 1 3 質量%

エチレングリコール 2 5 質量%

10 ジエチレングリコール 1 0 質量%

界面活性剤（サーフィノール 4 6 5 日信化学工業社） 0. 1 質量%

イオン交換水 6 1. 9 質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、イエロー淡インク

- 1 を作製した。インク中の顔料の平均粒径は1 1 8 nmであり、表面張力は3 7 m
15 N/mであった。

〈マゼンタ濃インク 1 の作製〉

マゼンタ顔料分散体 1 1 5 質量%

エチレングリコール 2 0 質量%

ジエチレングリコール 1 0 質量%

20 界面活性剤（サーフィノール 4 6 5 日信化学工業社） 0. 1 質量%

イオン交換水 5 4. 9 質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、マゼンタ濃インク

1 を作製した。インク中の顔料の平均粒径は1 1 3 nmであり、表面張力は3 5 m

N/mであった。

〈マゼンタ淡インク 1 の作製〉

マゼンタ顔料分散体 1 3 質量%

エチレングリコール 2.5 質量%

5 ジエチレングリコール 1.0 質量%

界面活性剤（サーフィノール 465 日信化学工業社） 0.1 質量%

イオン交換水 61.9 質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、マゼンタ淡インク 1 を作製した。インク中の顔料の平均粒径は 110 nm であり、表面張力は 37 m

10 N/m であった。

〈シアン濃インク 1 の作製〉

シアン顔料分散体 1 1.0 質量%

エチレングリコール 2.0 質量%

ジエチレングリコール 1.0 質量%

15 界面活性剤（サーフィノール 465 日信化学工業社） 0.1 質量%

イオン交換水 59.9 質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、シアン濃インク 1 を作製した。インク中の顔料の平均粒径は 95 nm であり、表面張力は 36 mN/m であった。

20 〈シアン淡インク 1 の作製〉

シアン顔料分散体 1 2 質量%

エチレングリコール 2.5 質量%

ジエチレングリコール 1.0 質量%

界面活性剤（サーフィノール 465 日信化学工業社） 0.2 質量%

イオン交換水 62.8 質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、シアン淡インク 1 を作製した。インク中の顔料の平均粒径は 92 nm であり、表面張力は 33 mN/m であった。

〈ブラック濃インク 1 の作製〉

ブラック顔料分散体 1 1.0 質量%

エチレングリコール 2.0 質量%

ジエチレングリコール 1.0 質量%

10 界面活性剤（サーフィノール 465 日信化学工業社） 0.1 質量%

イオン交換水 59.9 質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、ブラック濃インク 1 を作製した。インク中の顔料の平均粒径は 85 nm であり、表面張力は 35 mN/m であった。

15 〈ブラック淡インク 1 の作製〉

ブラック顔料分散体 1 2 質量%

エチレングリコール 2.5 質量%

ジエチレングリコール 1.0 質量%

界面活性剤（サーフィノール 465 日信化学工業社） 0.1 質量%

20 イオン交換水 62.9 質量%

以上の各組成物を混合、攪拌し、1 μ m フィルターでろ過し、ブラック淡インク 1 を作製した。インク中の顔料の平均粒径は 89 nm であり、表面張力は 36 mN/m であった。

以上の８種類のインクセットを顔料インク１とする。

次に、下記の方法に従って染料インク１を作製した。

〈ブラックインクＫ－１の作製〉

以下に示す組成物を十分に攪拌後、 $0.8\mu\text{m}$ フィルター（DISMIC-25
5 CS:Toyo Roshi Kaisha LTD）で濾過してブラックインク
Ｋ－１を作製した。

Kayac ion Black P-NBR liq. 40の加水分解物（日本
化薬社製、固形分４０質量％水溶液） 25質量％

プロキセルGXL（D）（ゼネカ社製、２０質量％水溶液） 0.2質量％

10 エチレングリコール 12質量％

ジエチレングリコール 13質量％

イオン交換水 全質量が100gになる量

〈イエローインクＹ－１、マゼンタインクＭ－１、シアンインクＣ－１の作製〉

ブラックインクＫ－１用の染料（Kayac ion Black P-NBR
15 liq. 40の加水分解物）の代わりに酸性染料Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー４２を
５質量％、酸性染料Ｃ．Ｉ．アシッドレッド１０６を３質量％、酸性染料Ｃ．Ｉ．
アシッドブルー２４９を３．８質量％（表１記載）それぞれ用いた他は上記ブラッ
クインクＫ－１の作製と同様にしてそれぞれイエローインクＹ－１、マゼンタイン
クＭ－１、シアンインクＣ－１を作製した。

20 〈染料インク１の作製〉

ブラックインクＫ－１、イエローインクＹ－１、マゼンタインクＭ－１、シアン
インクＣ－１を組み合わせたインクセットを染料インク１とする。

反応性染料Kayac ion Black P-NBR liq. 40の加水分

解については、従来公知の加水分解の方法（特開昭59-199781号、第6頁の「作製例」の記載）に準じて以下の如くに行った。

5 反応性染料Kayac ion Black P-NBR liq. 40（日本化学社製：固形分40質量％水溶液）4部に対して蒸留水400部を加え、30℃で均一に溶解するまで攪拌した。次に、水酸化ナトリウム1部を蒸留水100部に溶解し、先に作製した染料水溶液に加えるとともに30℃で2.5時間攪拌反応して加水分解を終了とした（加水分解反応が完了していることは薄層クロマトグラフィーで確認した）。

10 次に、反応液に酢酸ナトリウムの飽和水溶液を加えて塩析させ、濾収した後、エタノールで洗浄して目的の反応性染料Kayac ion Black P-NBRの加水分解物を得た。これを水に溶解して40質量％水溶液とし、固形分40質量％の目的のKayac ion Black P-NBRの加水分解物を得た。

《記録媒体の作製》

下記のようにして記録媒体1～3を作製した。

15 〈記録媒体1の作製〉

コニカ（株）製インクジェットペーパー フォトライクQP上に、熱可塑性樹脂（スチレン-アクリル系ラテックス、Tg73℃、平均粒径0.4μm、固形分40質量％）が2.5g/m²になるようにワイヤーバーにて塗布、乾燥し、さらにホウ酸が1g/m²になるようにオーバーコートして記録媒体1を作製した。

20 〈記録媒体2の作製〉

（シリカ分散液の調製）

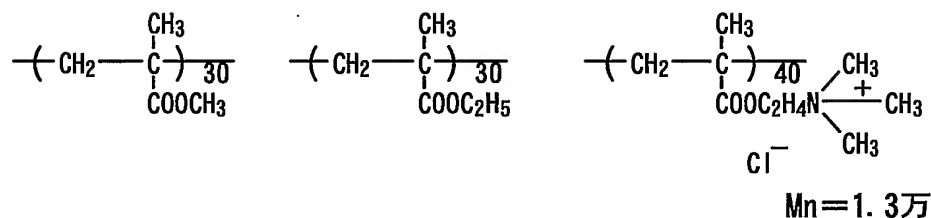
1次粒子の平均粒径が約0.012μmの気相法シリカ（トクヤマ社製：QS-20）125kgを、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダク

ターミキサーTDSを用いて、硝酸でpHを2.5に調整した620Lの純水中に室温で吸引分散した後、純水で全量を694Lに仕上げて、シリカ分散液-1を調製した。

- 次いで、下記カチオン性ポリマー(P-1) 1.14kg、エタノール2.2L、
 5 n-プロパノール1.5Lを含む水溶液(pH=2.3) 18Lに、上記調製したシリカ分散液-1の69.4Lを攪拌しながら添加し、次いで、ホウ酸260gとホウ砂230gを含む水溶液7.0Lを添加し、消泡剤SN381(サンノブコ株式会社製)を1g添加した。この混合液を、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで分散し、全量を純水で97Lに仕上げて、シリカ分散液を調製した。なお、
 10 上記気相法シリカ(QS-20)は、本発明で用いられる無機顔料の一つである。

【化1】

P-1



(塗布液1の作製)

- 15 上記シリカ分散液600mlを40℃で攪拌しながら、以下の各添加剤を順次混合して塗布液1を作製した。

ポリビニルアルコール(クラレ工業(株)製:PVA203)の10質量%水溶液
 6ml

- ポリビニルアルコール(クラレ工業(株)製:PVA235)の7質量%水溶液
 20 185ml

純水

全量を 1 0 0 0 m l に仕上げた。

(塗布液 2 の作製)

塗布液 1 を 4 0 ° C で攪拌し、そこへ熱可塑性樹脂（スチレン－アクリル系ラテックス、T g 7 3 ° C、平均粒径 0 . 3 μ m、固形分 4 0 質量％）をシリカ／熱可塑性樹脂の固形分比が 5 ／ 5 になるように加えて、さらに 4 0 ° C で粘度が 4 5 m P a ・ s となるように適宜純水を加えて、塗布液 2 を作製した。

(記録媒体 2 の作製)

両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（厚みが 2 2 0 μ m でインク吸収層面のポリエチレン中にはポリエチレンに対して 1 3 質量％のアナターゼ型酸化チタン含有）に、上記塗布液 2 を支持体側から順に第 1 層、第 2 層、第 3 層、第 4 層とし、全層同時にスライドホッパーにて塗布、乾燥して記録媒体 2 を作製した。なお、塗布液は 4 0 ° C に加温して塗布し、塗布直後に 0 ° C に保たれた冷却ゾーンで 2 0 秒冷却した後、2 5 ° C の風（相対湿度 1 5 ％）で 6 0 秒間、4 5 ° C の風（相対湿度が 2 5 ％）で 6 0 秒間、5 0 ° C の風（相対湿度が 2 5 ％）で 6 0 秒間順次乾燥し、2 0 ～ 2 5 ° C、相対湿度が 4 0 ～ 6 0 ° C の雰囲気下で 2 分間調湿して試料を巻き取った。この記録媒体をロール幅 1 2 7 m m、長さ 1 0 0 m のロール状に加工した。乾燥後記録媒体 2 はポリエチレン袋で密封包装し、温度 5 5 ° C の恒温装置で 3 日間保存した。

〈記録媒体 3 の作製〉

両面をポリエチレンで被覆した紙支持体（厚みが 2 2 0 μ m でインク吸収層面のポリエチレン中にはポリエチレンに対して 1 3 質量％のアナターゼ型酸化チタン含有）に、上記塗布液 1 を支持体側から順に第 1 層、第 2 層、第 3 層とし、上記塗布液 2 を第 4 層として全層同時にスライドホッパーにて塗布、乾燥して記録媒体 3

を作製した。なお、塗布液は40℃に加温して塗布し、塗布直後に0℃に保たれた冷却ゾーンで20秒冷却した後、25℃の風（相対湿度15%）で60秒間、45℃の風（相対湿度が25%）で60秒間、50℃の風（相対湿度が25%）で60秒間順次乾燥し、20～25℃、相対湿度が40～60℃の雰囲気下で2分間調湿して試料を巻き取った。この記録媒体をロール幅127mm、長さ100mのロール状に加工した。乾燥後記録媒体3はポリエチレン袋で密封包装し、温度55℃の恒温装置で3日間保存した。

作製した記録媒体1～3の構成を表1に示す。

《評価》

10 〈インク吸収容量〉

一定面積の試料を25℃、相対湿度50%の条件で24時間保存後、試料を順水中に10秒浸漬した。この間、吸収に伴い、記録媒体中の空隙の空気が表面に泡として付着して吸水を妨げるので、試料はピンセットでつまみ緩やかに動かし、泡を除去した。10秒後に引き上げた試料は、速やかに濾紙にて表面の水分を取り、浸

15 漬前後の秤量から吸収容量を求めた。測定結果を表1に示す。

【表1】

記録媒体	下層	上層				吸収容量 (ml/m ²)	オーバーコート ホウ酸 (g/m ²)	エージング
	無機顔料	無機顔料 (A)	熱可塑性樹脂 (B)		量比			
			粒径 (μm)	量 (g/m ²)	A/B			
1	下層なし	なし	0.4	2.5	—	28	1	—
2	なし	QS-20	0.3	2.5	5/5	28	—	DT3
3	QS-20	QS-20	0.3	2.5	5/5	29	—	DT3

DT3：密封し55℃、3日

一般に、インク吸収容量は 22 ml/m^2 以上あることが好ましく、さらに $28\sim 32\text{ ml/m}^2$ であることが好ましい。表1より明らかなように、本発明で使用する記録媒体1～3のインク吸収容量は好ましい範囲にある。

〈画像の作成〉

5 (画像1の作成)

加熱定着機付きのインクジェットプリンターの8色対応ヘッドに顔料インク1の8色インクをセットし、 12.7 cm 幅のロール状の上記記録媒体3をシート供給し、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのウエッジ画像、縦及び横に 1 cm 幅でY、M、C、B、G、R、Bkの帯を各々描いた格子状テストチャート及び人物ポートレート像をプリントし、画像1を得た。加熱定着は行わなかった。

(画像2の作成)

上記画像1の作成後、記録媒体全面に純水をバー塗布で 3 ml/m^2 供給後、4分後に、装置内の加熱定着機にて、加熱ローラーの表面温度を 114°C にて加熱定着を行い、表層の熱可塑性樹脂を熔融、皮膜化して画像2を得た。

15 <画像3～20の作成>

上記画像2の作成において、記録媒体の種類、無色または白色の液体の種類、供給方法、供給時期及び供給部位を表2のように変えた以外は同様にして画像3～20を得た。画像3～20の作成に関し、以下にさらに説明する。

(画像3の作成)

20 上記画像1と同様に画像を作成後、加圧式スプレーを用いて、液体1を 3.5 ml/m^2 全面に供給後、2分後に装置内の定着機にて、加熱定着を行った。加熱ローラーの表面温度は 114°C であった。

(画像 4 の作成)

上記画像 1 と同様に画像を作成後、無色または白色の液体をインクジェットヘッドに充填した別のプリンターにて、画像濃度 0.5 以下の部分に液体 1 を 2. 5 ml / m²、ヘッドより供給後、1 分後に画像 3 作成と同様に加熱定着を行った。

(画像 5 - 1 1、1 6、1 7、2 0 の作成)

画像 4 の作成において、記録媒体、インク、無色又は白色の液体の種類、供給部位、供給量、定着までの時間を各々変化させた以外は同様にして画像 5 - 1 1、1 6、1 7、2 0 を作成した。

(画像 1 2 の作成)

加熱定着機付きのインクジェットプリンターの 9 色対応ヘッドに、顔料インク 1 の 8 色インクセットと、液体 1 をセットし（このヘッドからと出される液滴の体積は 40pl に制御される）、12.7 cm 巾のポートレート像をプリントした。この時、画像情報に応じて白地部には同時に液体 1 を 4 ml / m² になるようにインクジェットヘッドより供給した。記録後、30 秒後に、装置内の定着機にて定着を行った。加熱ローラーの表面温度は 114℃であった。

20 (画像 1 3、1 4 の作成)

画像 1 2 の作成において、無色または白色の液体の種類、供給部位、供給量を各々、表のように変えた以外は同様にして画像 1 3、1 4 を作成した。

(画像 15 の作成)

画像 3 の無色または白色の液体の供給量を変えた以外は同様にして画像 1 5
を作成した。

5 (画像 1 8 の作成)

加熱定着機付きのインクジェットプリンターの 9 色対応ヘッドに、顔料インク 1
の 8 色インクセットと、液体 4 をセットし (このヘッドから吐出される液滴の体積
は 6pl に制御される) 12.7 c m 巾のポートレート像をプリントした。この時、画像
情報に応じて白地部には同時に液体 4 を $4 \text{ m l} / \text{m}^2$ になるようにインクジェット
10 ヘッドより供給した。記録後、30 秒後に、装置内の定着機にて定着を行った。加
熱ローラーの表面温度は 114°C であった。

(画像 1 9 の作成)

画像 1 8 の作成において使用した液体 4 を液体 5 に変えた以外は画像 1 8 と同
15 様の方法によって画像 1 9 を作成した。

(無色または白色の液体 1 の組成)

	ジエチレングリコール	1 5 質量%
20	界面活性剤サーフィノール 4 6 5 (日信化学社製)	0. 5 質量%
	水を加えて 1 0 0 質量%に仕上げる	

(無色または白色の液体 2 の組成)

熱可塑性樹脂（スチレン-アクリル系ラテックス、 T_g 70℃、平均粒径 0.15 μ m、固形分 30 質量%） 30 質量%
 界面活性剤サーフィノール 465（日信化学社製） 0.5 質量%
 水を加えて 100 質量%に仕上げる。

5

（無色又は白色の液体 3 の組成）

熱可塑性樹脂（アクリルエステル共重合体、ノニオン系分散剤で分散、 T_g 75℃、平均粒径 0.2 μ m、固形分 30 質量%） 30 質量%
 ジエチレングリコール 15 質量%
 10 界面活性剤サーフィノール 465（日信化学社製） 0.5 質量%
 水で 100 質量%に仕上げる

（無色又は白色の液体 4 の組成）

ビニブラン 602（日信化学社製） 15 質量%
 15 グリセリン 10 質量%
 界面活性剤サーフィノール 465（日信化学社製） 0.5 質量%
 水を加えて 100 質量%に仕上げる。

（無色又は白色の液体 5 の組成）

20 熱可塑性樹脂（スチレン-アクリルエステル共重合体、カチオン系活性剤で分散、 T_g 63℃、平均粒径 0.3 μ m、固形分 30 質量%） 30 質量%
 ジエチレングリコール 15 質量%
 界面活性剤サーフィノール 465（日信化学社製） 0.5 質量%

水で100質量%に仕上げる

〈画質〉

出力したテストチャート及び人物ポートレート像を主体に、画質評価パネラーとして任意に20人選抜し、画質の目視評価を行った。各評価対象サンプルを、同様の画像をコンベンショナルのカラーペーパー（コニカ社製カラーペーパーType QAA7光沢タイプ）にプリントした写真画像基準サンプルと比較して評価した。インクジェット画像については画像部と白地の一様性（画像の浮き上がりが無いこと）についても評価した。

10 評価は、20人のパネラーの内、写真画像基準サンプルと同等であると判定した人数を集計し、下記に示す1～5のランクで評価した。

5：写真画像基準サンプルと同等であると評価した人数が17人以上

4：写真画像基準サンプルと同等であると評価した人数が14～16人

3：写真画像基準サンプルと同等であると評価した人数が10～13人

15 2：写真画像基準サンプルと同等であると評価した人数が6～9人

1：写真画像基準サンプルと同等であると評価した人数が6人未満

評価の結果を表2に示す。

（カラーブリード）

インク吸収速度に係るカラーブリードの評価を行った。評価は、印字したY、
20 M、C、B、G、R、Bkの帯状テストチャートについて、境界における色にじみの発生の有無を目視観察し、以下に示す基準に則り評価を行った。

4：全ての色の境界部でほとんど色にじみの発生が認められない

3：1、2色でわずかに境界で色にじみが観察された

2 : 数色において、境界での色にじみが観察された

1 : 数色で、かなり激しい境界色にじみが確認された

評価の結果を表 2 に示す。

(光沢)

- 5 評価サンプルの黒ベタ部及び白地部の画像を写像性測定器 I C M-1 D P (スガ試験機械社製) で反射 60 度、光学くし 2 mm での写像性 (光沢値 C 値%) を測定した。評価は、以下の基準によって行った。

4 : C 値%が 61 以上

3 : C 値%が 60 ~ 51

10 2 : C 値%が 50 ~ 41

1 : C 値%が 40 以下

上記評価ランクにおいて、4、3 が実用上好ましいランクと判断した。

評価の結果を表 2 に示す。

表 2

画 像	記 録 媒 体	インク	無色又は白色の液体				総量 (記録インク+無色または白色液体)		無色又は白色の液体を供給してから定着までの時間	記録インクと無色又は白色のインクを混合後の吸光度変化	液滴の体積		画 質	カラーブリード		光 沢	
			種類	供給方法	供給時期	供給部位	最大	最小			記録インク (pl)	無色又は白色の液体 (pl)				黒ベタ部	白地部
1	1	顔料インク 1	-	-	-	-	22	0	-	-	-	-	2	2	2	2	1
2	3	顔料インク 1	純水	バー塗布	インク吐出後	全面	25	3	4分	0	-	-	3	3	3	4	2
3	3	顔料インク 1	液体 1	スプレー	インク吐出後	全面	25.5	3.5	2分	0.2	-	-	3	3	3	4	2
4	3	顔料インク 1	液体 1	ノズル	インク吐出後	OD \leq 0.5	22	2.5	1分	0.2	6	6	4	4	4	4	3
5	3	顔料インク 1	液体 2	ノズル	インク吐出後	OD \leq 0.5	22	4	1分	0.9	6	6	5	4	4	4	3
6	3	顔料インク 1	液体 2	ノズル	インク吐出後	白地	22	3	1分	0.9	6	6	5	4	4	4	3
7	2	顔料インク 1	液体 2	ノズル	インク吐出後	OD \leq 0.5	22	2	1分	0.9	6	6	4	3	3	4	3
8	1	顔料インク 1	液体 1	ノズル	インク吐出後	白地	22	3	1分	0.2	6	6	3	2	2	2	3
9	3	染料インク 1	液体 1	ノズル	インク吐出後	白地	20	2	1分	0.1	6	6	3	4	4	4	3
10	3	染料インク 1	液体 2	ノズル	インク吐出後	白地	20	2	1分	0.4	6	6	3	4	4	4	3
11	1	染料インク 1	液体 1	ノズル	インク吐出後	白地	20	2	1分	0.1	6	6	2	2	2	2	2
12	3	顔料インク 1	液体 1	ノズル	同時	白地	22	4	30秒	0.2	6	40	4	4	4	4	3
13	3	顔料インク 1	液体 2	ノズル	同時	OD \leq 0.5	22	4	30秒	0.9	6	40	5	4	4	4	3
14	3	顔料インク 1	液体 3	ノズル	同時	OD \leq 0.5	22	3.5	30秒	1.2	6	40	5	4	4	4	3
15	3	顔料インク 1	液体 1	スプレー	インク吐出後	全面	26.5	4.5	1分	0.2	6	-	3	2	4	4	2
16	2	顔料インク 1	液体 2	ノズル	インク吐出後	OD \leq 0.5	22	1.6	1分	0.9	6	6	3	3	3	4	2
17	3	顔料インク 1	液体 1	ノズル	インク吐出後	白地	22	3	6分	0.2	6	6	3	2	2	2	2
18	3	顔料インク 1	液体 4	ノズル	同時	白地	22	4	30秒	5.3	6	6	3	4	4	4	3
19	3	顔料インク 1	液体 5	ノズル	同時	白地	22	4	30秒	10.9	6	6	3	4	4	4	2
20	3	染料インク 1	液体 5	ノズル	インク吐出後	白地	20	2	1分	8.9	6	6	2	4	4	4	2

発明の効果

本発明の白地部に無色もしくは白色の液体を供給することにより、比較画像に対して画質及びカラーブリードの低下を招くことなく白地部の光沢を向上しており、さらに画像濃度 0.5 以下の部分まで無色もしくは白色の液体を供給することにより

5 画像濃度差による違和感が緩和された優れた画像を得ることができた。

無色又は白色の液体の供給方法としてはノズルでの供給が周辺の汚染も無く好ましい、特に記録インクと同時に供給するのは記録速度の点からも好ましいことが分った。また、画像 3 と 15 の比較から、記録インクと無色または白色液体の総量が 26ml を超えるとカラーブリードが劣化してしまうことが分った。また、記録インクと無色または白色液体の総量が 2ml を超えない画像 16 では画像 7 と比較して白地光沢向上で見劣りがすることが分った。

さらに、無色または白色液体を供給してから定着までの時間としては 5 分を超えると、黒ベタ部の光沢が低下することが画像 17 の結果から判る。また、無色または白色液体をインクジェットノズルから供給する場合、画像 12-14 の作成のように記録インクより大液的に供給したほうがトータルな画像形成速度が早く、かつ画質等の劣化も無く優れていることが分った。

また、記録インクと無色又は白色のインクの混合後の級光度変化が比較的大きい画像 18,19,20 については画像を連続で作成していくと画像にスジムラが発生することがあった。他の水準では見られず、記録インクと無色又は白色のインクの混合後の吸光度変化が 5% 未満であることが好ましいことが分った。

請求の範囲

1. 表層に熱可塑性樹脂を含有するインクジェット記録媒体にインクを吐出して記録後、該熱可塑性樹脂を溶融または皮膜化する定着工程を有する画像形成方法において、定着工程前に該インクジェット記録媒体に無色または白色の液体を供給することを特徴とする画像形成方法。
2. 画像濃度0.5以下の部位に無色または白色の液体を供給することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の画像形成方法。
3. 未印字部のみに無色または白色の液体を供給することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の画像形成方法。
4. 無色または白色の液体が、熱可塑性樹脂を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の画像形成方法。
5. 無色または白色の液体が、水溶性有機溶剤を含有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の画像形成方法。
6. インクジェットノズルを用いて無色または白色の液体を供給することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の画像形成方法。
7. 表層に熱可塑性樹脂及び無機顔料からなるインク吸収層があり、その下層に無機顔料を主体とするインク吸収層を有するインクジェット記録媒体を用いることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の画像形成方法。
8. インクが顔料インクであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の画像形成方法。
9. 記録インク用ノズルと無色または白色の液体を供給するためのノズルを用意し、記録インクと無色または白色の液体を同時にノズルより吐出することを特徴と

する請求の範囲第 1 項に記載の画像形成方法。

10. 10. 単位面積当たりに打たれる、記録インクおよび、無色または白色の液体の総量の最大量が 26ml/m^2 未満であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の画像形成方法。

5 11. 単位面積当たりに打たれる、記録インクおよび、無色または白色の液体の総量の最少量が 2ml/m^2 未満であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の画像形成方法。

12. 無色または白色の液体を供給後、5 分以内に定着工程に搬送されることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の画像形成方法。

10 13. 記録インクと無色または白色の液体を混合したとき、直後の吸光度に対して、吸光度変化が 5 % 未満であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の画像形成方法。

14. インクジェットノズルを用いて無色または白色の液体を供給する場合、無色または白色の液体のインク滴の体積が記録インクのインク滴の体積より大きい

15 ことを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の画像形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 59-196285 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 07 November, 1984 (07.11.84), Claims; page 3, lower right column, lines 8 to 14; page 4, upper left column, lines 3 to 15; upper right column, line 16 to lower left column, line 15 (Family: none)	1-6, 8-14 7
Y	JP 59-201891 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 15 November, 1984 (15.11.84), Claims; page 3, lower right column, lines 1 to 7, 20 to page 4, upper left column, line 7; upper right column, line 5 to lower right column, line 9 (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 October, 2002 (18.10.02)Date of mailing of the international search report
05 November, 2002 (05.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07520

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/06390 A1 (Seiko Epson Corp.), 10 February, 2000 (10.02.00), Full text; all drawings & EP 1022151 A1	1,4-14
Y	EP 1016544 A2 (Canon Kabushiki Kaisha), 05 July, 2000 (05.07.00), Full text; all drawings & JP 2000-247023 A	1,7
Y	JP 2001-199155 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 July, 2001 (24.07.01), Full text; all drawings (Family: none)	1,7
Y	JP 2001-10215 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), Full text; all drawings (Family: none)	1,7
A	JP 2001-171095 A (Sharp Corp.), 26 June, 2001 (26.06.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 2000-239585 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 05 September, 2000 (05.09.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-3
P,X	US 2002/0027587 A1 (SUGAYA et al.), 07 March, 2002 (07.03.02), Full text; all drawings & EP 1184197 A1 & JP 2002-67295 A	1,4-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 59-196285 A (三菱製紙株式会社) 1984. 11. 07, 特許請求の範囲, 第3頁右下欄第8~14行、第4頁左上欄第3~15行、第3頁右上欄第16~左下欄第15行 (ファミリーなし)	1-6, 8-14 7
Y	JP 59-201891 A (三菱製紙株式会社) 1984. 11. 15, 特許請求の範囲, 第3頁右下欄第1~7行、第3頁右下欄第20行~第4頁左上欄第7行、第4頁右上欄第5行~右下欄第9行 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 10. 02

国際調査報告の発送日

05.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美



2H

3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 00/06390 A1 (セイコーエプソン株式会社) 2000. 02. 10, 全文全図 & EP 1022151 A1	1, 4-14
Y	EP 1016544 A2 (CANON KABUSHIKI KAISYA) 2000. 07. 05, 全文全図 & JP 2000-247023 A	1, 7
Y	JP 2001-199155 A (旭硝子株式会社) 2001. 07. 24, 全文全図 (ファミリーなし)	1, 7
Y	JP 2001-10215 A (三菱製紙株式会社) 2001. 01. 16, 全文全図 (ファミリーなし)	1, 7
A	JP 2001-171095 A (シャープ株式会社) 2001. 06. 26, 全文全図 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2000-239585 A (大日本塗料株式会社) 2000. 09. 05, 全文全図 (ファミリーなし)	1-3
P, X	US 2002/0027587 A1 (Sugaya et al.) 2002. 03. 07, 全文全図 & EP 1184197 A1 & JP 2002-67295 A	1, 4-14

DERWENT-ACC-NO: 2003-342632

DERWENT-WEEK: 200918

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Image formation by ejecting ink onto ink-jet recording medium containing thermoplastic resin on back surface, supplying colorless or white liquid to medium, and melting or film-forming the resin to fix image

INVENTOR: FUKUDA T; KAGA M ; KIDA S ; OHYA H ; SUZUKI S

PATENT-ASSIGNEE: KONICA CORP[KONS] , KONICA MINOLTA HOLDINGS INC[KONS] , FUKUDA T[FUKUI] , KAGA M[KAGAI] , KIDA S[KIDAI] , OHYA H [OHYAI] , SUZUKI S[SUZUI]

PRIORITY-DATA: 2001JP-240509 (August 8, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
WO 03024723 A1	March 27, 2003	JA
EP 1415824 A1	May 6, 2004	EN
AU 2002323940 A1	April 1, 2003	EN
US 20040196351 A1	October 7, 2004	EN
JP 2003528401 X	December 24, 2004	JA
US 7273276 B2	September 25, 2007	EN
US 20080002009 A1	January 3, 2008	EN
EP 1415824 B1	March 26, 2008	EN
DE 60225810 E	May 8, 2008	DE
JP 4228916 B2	February 25, 2009	JA

DESIGNATED-STATES: AU CA CN JP KR US AT BE BG CH CY CZ
 DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL
 PT SE SK TR AT BE BG CH CY CZ DE DK
 EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT
 SE SK TR AT BE BG CH CY CZ DE DK EE
 ES FI FR GB GR IE IT LI L U MC NL PT SE
 SK TR

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO2003024723A1	N/A	2002WO- JP07520	July 25, 2002
AU2002323940A1	N/A	2002AU- 323940	July 25, 2002
DE 60225810E	N/A	2002DE- 625810	July 25, 2002
EP 1415824A1	N/A	2002EP- 755648	July 25, 2002
EP 1415824B1	N/A	2002EP- 755648	July 25, 2002
EP 1415824A1	N/A	2002WO- JP07520	July 25, 2002
US20040196351A1	N/A	2002WO- JP07520	July 25, 2002
JP2003528401X	N/A	2002WO- JP07520	July 25, 2002
US 7273276B2	N/A	2002WO- JP07520	July 25, 2002
EP 1415824B1	N/A	2002WO- JP07520	July 25, 2002
DE 60225810E	N/A	2002WO- JP07520	July 25, 2002

JP 4228916B2	PCT Application	2002WO- JP07520	July 25, 2002
JP2003528401X	N/A	2003JP- 528401	July 25, 2002
JP 4228916B2	N/A	2003JP- 528401	July 25, 2002
US20040196351A1	N/A	2004US- 486213	February 5, 2004
US 7273276B2	N/A	2004US- 486213	February 5, 2004
US20080002009A1	Based on	2007US- 895595	August 24, 2007

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	B41J2/17 20060101
CIPP	B41M5/00 20060101
CIPP	B41M5/00 20060101
CIPP	G01D11/00 20060101
CIPS	B41J2/01 20060101
CIPS	B41M5/00 20060101
CIPS	B41M5/50 20060101
CIPS	B41M5/52 20060101
CIPS	B41M7/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 03024723 A1**BASIC-ABSTRACT:**

NOVELTY - Image formation method comprises recording by ejecting ink

onto an ink-jet recording medium containing thermoplastic resin on the back surface, and melting or film-forming the resin to fix the image. A colorless or white liquid is supplied to the recording medium before fixing.

USE - Used in image formation using ink-jet technology.

ADVANTAGE - Comparable images and reductions in color bleed are achieved. Gloss of the white background is improved.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

POLYMERS

Preferred Materials: The colorless or white liquid is supplied to positions of image density at most 0.5 or to unprinted parts. The colorless or white liquid contains a thermoplastic resin or a water-soluble organic solvent. The liquid is supplied by an ink-jet nozzle. An ink-jet recording medium is used that has an ink absorbing layer comprising a thermoplastic resin and an inorganic pigment on the surface which has an inorganic pigment as the main component in the lower layer. The ink is a pigment ink.

The liquid is produced by stirring silica dispersion liquid (600 ml) at 40 degrees C and adding a 10 wt.% aqueous solution (6 ml) of polyvinyl alcohol and a 7 wt.% aqueous solution (185 ml) of polyvinyl alcohol.

TITLE-TERMS: IMAGE FORMATION EJECT INK JET RECORD
MEDIUM CONTAIN THERMOPLASTIC RESIN
BACK SURFACE SUPPLY COLOUR WHITE LIQUID
MELT FILM FORMING FIX

DERWENT-CLASS: A97 G05 P75 T04

CPI-CODES: A12-W07D1; G05-F03;

EPI-CODES: T04-G02C; T04-G02E;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018 ;
H0317;

Polymer Index [1.2] 018 ; ND01;
Q9999 Q8786 Q8775;

Polymer Index [2.1] 018 ;
H0317; P1707 P1694 D01;
S9999 S1616 S1605; S9999
S1387;

Polymer Index [2.2] 018 ; ND01;
Q9999 Q8786 Q8775; B9999
B5356 B5276; N9999 N5798
N5787 N5765; B9999 B5481
B5403 B5276;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2003-090001

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2003-274062